

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L17: Entry 1 of 1

File: JPAB

Jun 23, 1982

PUB-NO: [JP357100943A](#)

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57100943 A

TITLE: SUBSTRATE COATED WITH SILICON OXIDE HAVING EXCELLENT DURABILITY

PUBN-DATE: June 23, 1982

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MIZUHASHI, MAMORU

IIDA, NORIYUKI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ASAHI GLASS CO LTD

KK MURAKAMI KAIMEIDOU

APPL-NO: JP55173138

APPL-DATE: December 10, 1980

US-CL-CURRENT: [65/60.53](#)

INT-CL (IPC): C03C 17/23; C04B 41/06; C08J 7/04

## ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare the titled substrate coated with silicon oxide having high stability against saline water and high-temperature steam, by forming a silicon oxide coating film containing ZrO<sub>2</sub> on the surface of a substrate.

CONSTITUTION: An alcohol solution containing 5~30wt% organic silicon compound (e.g. ethyl silicate) is added with a zirconium compound[e.g. ZrCl<sub>2</sub>, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, etc.] in an amount of 1~30mol% (as ZrO<sub>2</sub>), and the pH of the mixture is adjusted to 2~6 with an acid such as hydrochloric acid, acetic acid, etc. to obtain a film-forming solution. The solution is applied to the surface of a substrate made of glass, ceramic, plastic, etc., dried by heating, and baked in an oxidative atmosphere or in air at 300~650°C to obtain a silicon oxide coating film having a thickness of 500~2,000Å. The silicon oxide coating film thus obtained is resistant to the formation of spot defects and fine cracks even by the outdoor exposure.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)  
[First Hit](#)

☐ [Generate Collection](#)

L26: Entry 120 of 149

File: DWPI

Jun 23, 1982

DERWENT-ACC-NO: 1982-64323E  
DERWENT-WEEK: 198231  
COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Silica coated article with good resistance to saline and steam - having coating contg. silica and zirconia

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

ASAHI GLASS CO LTD

ASAG

MURAKAMI KAIMEIDO KK

MURAN

PRIORITY-DATA: 1980JP-0173138 (December 10, 1980)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ [JP 57100943 A](#)

June 23, 1982

006

INT-CL (IPC): C03C 17/23; C04B 41/06; C08J 7/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57100943A

## BASIC-ABSTRACT:

SiO<sub>2</sub>-coated article having good resistance to saline and high temp steam without any generation of spot-like defects or very fine cracks, has a SiO<sub>2</sub> coating contg. ZrO<sub>2</sub> in amt. 1-30, pref. 3-15 mol%.

The article to be coated is e.g. of glass, transparent plastics, ceramics etc. The ZrO<sub>2</sub>-contg. SiO<sub>2</sub> coating is e.g. obtd. by the sol/gel process by dissolving Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> in EtOH-BuOH (2:1-1:1) contg. a small amt. of H<sub>2</sub>O. A Zr cpd. e.g. ZrCl<sub>2</sub>, ZrCl<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O etc. is then dissolved therein to give a coating-forming soln., the pH value of which is adjusted to 6-2 with HCl soln. etc. The article to be treated is then immersed in the coating-forming soln., followed by drying and calcining at 300-650 deg.C.

The number of non-crosslinking oxygen or OH-radical remaining in the SiO<sub>2</sub> coating is reduced and thus its chemical stability is improved.

TITLE-TERMS: SILICA COATING ARTICLE RESISTANCE SALINE STEAM COATING CONTAIN SILICA ZIRCONIA

DERWENT-CLASS: A35 L01 L02

CPI-CODES: A11-C04B; L01-G04; L02-A; L02-J02B; L02-J02C;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0229 2482 2499 2595 2609 2615 2669

Multipunch Codes: 013 03- 331 466 472 504 516 523 541 549 551 552 554 013 03- 331 466 472 504  
516 523 541 549 551 552 554

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-100943

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 03 C 17/23  
C 04 B 41/06  
C 08 J 7/04

識別記号

庁内整理番号  
8017-4G  
6771-4G  
7415-4F

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 耐久性の優れた酸化珪素被覆体

藤枝市旭ガ丘19-1

⑮ 特 願 昭55-173138

⑯ 出 願 人 旭硝子株式会社

⑰ 出 願 昭55(1980)12月10日

東京都千代田区丸の内2丁目1  
番2号

⑱ 発 明 者 水橋衛  
横浜市旭区白根町1219-47

⑰ 出 願 人 株式会社村上開明堂  
静岡市宮本町12番25号

⑲ 発 明 者 飯田宣之

⑱ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 耐久性の優れた酸化珪素被覆体

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸化ジルコニウムを含む酸化珪素被膜を基体面上に形成せしめた耐久性の優れた酸化珪素被覆体。
- (2) 酸化珪素被膜が酸化ジルコニウムを  $ZrO_2$  換算で 1 mol % ~ 30 mol % 含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐久性の優れた酸化珪素被覆体。
- (3) 基体がガラスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐久性の優れた酸化珪素被覆体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐久性に優れた酸化珪素膜の形成された酸化珪素被覆体に関するものである。

ガラス板面に、Al, Si, Ti, Zr などの有機化合物を含む溶液を被覆し、加水分解反応により薄い被膜を形成し、次いで 300℃ ~ 650℃ 程度の酸化性雰囲気下で焼成することにより上

記各種の金属酸化物被膜を形成する方法は古くから知られており、例えば、「Thin Solid Films」(著者; H. Bach und H. Schröder, (1967/68) 255) の「Kristallstruktur und optische Eigenschaften von dünnen organogen Titanoxyd-Schichten auf Glasunterlagen」や「Optica Acta」(著者; H. Schröder, 9 (1962) 249) に詳しく記載されている。

これら金属酸化物のうち酸化珪素膜は低屈折率であるため高屈折率の膜、例えばチタニア膜と組み合わせて反射防止や反射増加処理に用いられている。又、酸化珪素膜は、ガラスの光学的性質を損なわないので、ガラス下地からアルカリイオンが拡散するのを防ぐバリアコートとしても用いられている。又、この酸化珪素膜に珪素または炭素を微量添加するとアルカリイオンの拡散の阻止能力を高めることも知られている。

かかる酸化珪素被膜は、真空蒸着、スパッタ、CVD法のほかに、いわゆるゾル/ゲル法

すなわち、通常シリコンの有機化合物としてシリコンのアルコキンドを用い、これをアルコール溶液に溶かして用意された酸化珪素の被膜形成溶液をガラス板等の基体面に浸漬法、流延法、スピンナー法、スプレー法、バーコート法などにより被覆して薄い被膜を形成し、次いで加熱して酸化珪素被膜を形成するという方法により製造することも可能である。この様な酸化珪素被膜は、通常環境条件下においては、ある程度の耐久性を示すものであるが、例えば海岸地域において屋外にて暴露して使用した場合、酸化珪素被膜に点状欠陥や微細なクラックが発生することが見出された。かかる欠陥は、煮沸食塩水へ酸化珪素膜付きガラス板を浸漬するという試験や、100℃の蒸気へ上記ガラス板を露出させるという上記条件に同等する試験方法によつても同様に見出された。

本発明者等は、酸化珪素被膜本来の電気的、光学的性質を実質的に変えることなく、上記難点のない耐久性に優れた酸化珪素被膜、則ち、

の添加による酸化珪素被膜の耐久性向上に効果がなく、又、30モル%より大となると、本来低屈折率であるところの酸化珪素被膜の屈折率が大きくなつた( $n > 1.6$ )り、又光吸収性が多くなつたりして、反射防止用として酸化珪素被膜を用いる場合には好ましくない。

酸化ジルコニウムを含有させることにより酸化珪素膜の耐久性が向上する理由は、あまり明確でないが、酸化珪素被膜中に残存する非架橋酸素や水酸基の数を減らして化学的安定性を向上させることが一因と考えられる。

本発明の酸化珪素被膜は、基体面上に直接第1層として形成することもできるし、又、基体面上の第何層目かの層として形成することもできる。あるいは又、基体面上に本発明の酸化珪素被膜を複数層形成することもできる。

本発明の酸化珪素被膜の形成方法としては、真空蒸着法、スパッター法やCVD法なども使用できるが、本発明のように添加物を加えた酸化珪素被膜の場合には、混合あるいは混入が容

易であるという意味で、いわゆるゾル/ゲル法が最も簡便な形成方法として使用できる。

以下、本発明の酸化珪素被膜の形成方法の一例として、ゾル/ゲル法による形成方法の場合について詳細に説明するが、特に熱を加えなくても酸化珪素被膜の形成が可能な方法、例えば真空蒸着法、スパッター法の場合には、被膜形成後に空気中で400℃以上の処理を行なえば、容易に同等の耐久性を持つ酸化ジルコニウムの含まれた酸化珪素被膜を得ることができる。

ゾル/ゲル法において、酸化珪素被膜の被膜形成溶液のシリコン化合物としては、被膜形成溶液を基体面に被膜し熱を加えることにより酸化珪素被膜を生成するシリコンの有機化合物、例えば炭素数が1~8であつて、アルコキシ基を1~4個有する $\text{SiH}_3(\text{OR})$ 、 $\text{SiH}_2(\text{OR})_2$ 、 $\text{SiH}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $(\text{R}^1\text{O})_a\text{Si}(\text{OR}^2)_b$  (但し $a+b=4$ )、 $\text{R}^3\text{Si}(\text{OR}^4)_3$  (尚、ここでRはアルキル基を示す)などのアルコキシ・モノ・シラン、アルコキシ・ジ・シラン、アルコキシ・トリ・シラン、アルコキ

素珪素被膜に含まれる酸化ジルコニウムの割合としては、酸化ジルコニウムを $\text{ZrO}_2$ に換算して、 $1 \text{ mol}\% \leq \frac{\text{ZrO}_2}{(\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2)} \leq 30 \text{ mol}\%$ とするのが好ましい。更に好ましくは、 $\frac{\text{ZrO}_2}{(\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2)}$ の割合を3 mol%~15 mol%とするのが最適である。なぜならば、酸化ジルコニウムの含有割合が1 mol%より小であると、酸化ジルコニウム

シ、テトラ、シランなどのアルコキシ、シランあるいはこれらアルコキシ、シランのHの一部をClに置き換えたアルコキシ、クロロシラン、あるいはアルコキシ、シランのHの一部をビニル基に置き換えたビニール、アルコキシ、シラン、その他各種アルコキシ、シランの誘導体が好ましく使用できる。特に  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、エチルシリケート-40、又はエチルシリケート-28が最適である。

被膜形成溶液を作成するに当つては、上記シリコンの有機化合物の1種を用いるのが通常であるが、場合によつては2種以上を組み合わせ用いてもよい。

かかるシリコンの有機化合物は生成する膜の厚さが500~2000Å程度の干渉を起し易い膜厚となるようにアルコール溶液に対し、5~30%程度に希釈して用いる。その理由は、光学薄膜として用いる金属酸化物膜の厚さは、殆んどの場合、 $2 \times 10^{-5}\text{cm}$ 以下であるため、スピナー法や引上げ法の場合には上記の範囲が

高める上で好ましい。

本発明においては、シリコンの有機化合物をアルコール溶液に溶解させた酸化珪素被膜を形成させるための被膜形成溶液には、酸化ジルコニウムを生成するジルコニウム化合物が添加される。かかるジルコニウム化合物としては、上記被膜形成溶液に溶解し易く、かつ酸化珪素被膜の耐久性向上に特に効果的に作用しやすく、更に入手が容易で価格の安い  $\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{ZrCl}_3$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 等のジルコニウムの塩化物や  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ などのジルコニウムの硝酸塩が最も適しているが、勿論、その他にジルコニウムのアルコキシドやシクトネートなどを用いることもできる。なお、かかるジルコニウム化合物は、酸化珪素被膜中の酸化錫のモル含有率が  $\text{ZrO}_2$  で換算した場合1mol%~30mol%となる様に調整して被膜形成溶液に添加する。

又、被膜形成溶液は、 $\text{pH} 6 \sim 2$ の酸性にするのが好ましい。例えば、被膜形成溶液に、塩酸、硝酸あるいはこれらの混合物などの無機酸、あ

膜厚制御の点から最も操作が容易な濃度である。

又、被膜形成溶液の溶媒としてのアルコール溶液は、炭素数が1~8のアルコールの1種あるいは2種以上組み合わせた溶媒が最適である。尚かかるアルコール溶液にはシリコンの有機化合物を加水分解反応させるために少量の水を含有させておくことが必要である。上記アルコール溶液は、シリコンの有機化合物を溶解させる役割と同時に、基体面に被覆された被膜形成溶液の乾燥速度を決定する役割をもつものであり、溶質濃度や作業環境の温度条件などに応じ、最適な乾燥速度が得られる様に乾燥の早いアルコールと乾燥の遅いアルコールとを所望の混合割合に調整することが好ましい。通常においては、エタノールとブタノールとを混合したアルコール溶液が好ましく、その割合はエタノール/ブタノール比で2/1~1/1が最適である。なお、水分の多い作業環境(20℃で相対湿度70%以上)では、空気中の水分をとりこまない様に、ブタノールの割合を多くする方が液の安定性を

るいは酢酸、しゅう酸等の有機酸などを添加して酸性溶液とする。中でも、取扱いの容易さの点で塩酸、硝酸が優れており、とりわけ塩酸が最適である。この様に被膜形成溶液の $\text{pH}$ を調整することにより、被膜形成溶液中のシリコンの有機化合物、あるいはジルコニウム化合物の加水分解を制御し、被膜形成溶液の安定性を高めることができる。

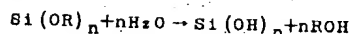
上記した被膜形成溶液をガラス、セラミック、プラスチック等の基体面に被覆するに当つては、被膜形成溶液中に基体を浸漬する方法、あるいは被膜形成溶液を基体面に流延法、スピナー法、スプレー法、バーコート法などにより塗布する方法などが採用される。特に膜厚の高い均一性が要求される場合には、被膜形成溶液中に基体を浸漬した後、基体を一定の速度で引上げる浸漬引上げ法が最適である。

基体面に被膜形成溶液を被覆した後は、常温において、あるいは必要に応じ加熱して、乾燥した被膜を形成し、更に300~650℃程度

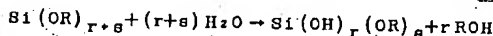
の温度で焼成することにより、酸化珪素被膜が形成する。シリコンのアルコキシドを含む溶液をガラス基体面に被覆した場合には、乾燥することによりアルコキシ基を一部に含んだ形でゲル状の高分子膜となるが、これを300℃～650℃程度の温度で焼成すると高分子膜の熱分解、酸化過程でガラス表面との反応も起るため、ガラスに強固に附着した膜が形成される。焼成温度が高温であるほど附着力の強い、よく焼きしまつた良質の酸化珪素膜が得られるが、650℃以上では、ソーダ石灰ガラスは軟化変形してしまうので、この温度が焼成温度の上限である。一方、シリコンの有機化合物、例えばアルコキシドの多くは200℃～300℃の間で熱分解するので、300℃が焼成の下限温度である。300℃より低い温度では酸化珪素膜の硬さ、附着強度なども極めて悪くなる。

上記したゾル／ゲル法により被膜形成溶液を基体面に被覆すると基体面に薄い被膜が形成され、この被膜からアルコールと水の蒸発が起こ

るとともに被膜及び空気中の水分と反応し、例えば、

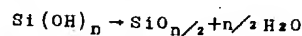


(R; アルキル基)



(R; アルキル基)

の反応が起こり、アルコール(ROH)を大気中に放出する。これと同時に、水酸基間で脱水反応が起こり、ゲル状の透明な被膜が形成される。この被膜を300℃～650℃で酸化性雰囲気中、又は大気雰囲気中で焼成を行なうと、主に次の反応



により酸化珪素被膜が形成される。

本発明により形成される酸化珪素被膜は $\text{SiO}_x$ ( $x=1\sim 2$ )で表わされる $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ を含む酸化珪素被膜である。

以下、本発明の実施例について説明する。

#### 実施例1

所定枚数の10cm×12cm×3mmのガラス板を

洗剤で充分に洗浄し、水洗、乾燥した後、下記基本液組成に表1記載の添加物を添加した各種被膜形成溶液(液温25℃)の中にそれぞれ浸漬し、毎分10cmの速さで引き上げ、10分間室温乾燥し、次いで炉温550℃の電気炉の中へ入れて10分間焼成し、第1表記載の割合で酸化ジルコニウムを含む透明酸化珪素被膜( $\text{SiO}_2$ 被膜)の形成された各種サンプル1～5を用意した。この各種サンプルにつき、酸化珪素被膜の膜厚、屈折率、色及び煮沸食塩水テスト、100℃水蒸気テストの結果を同じ表1に示した。

基本液組成	エタノール	400ml
	ブタノール	200ml
	エチルシリケート	100ml
	塩酸	10ml

なお、サンプル8は、上記基本液組成の被膜形成溶液に $\text{ZrCl}_4$ を生成された酸化珪素被膜中に $\text{ZrO}_2$ が0.1mol%含まれる様に添加し、これを用いて同上的方法により酸化珪素被膜を形成した比較例であり、サンプル9は上記基本液組成

の被膜形成溶液(添加剤含有せず)を用いて、同上的方法により酸化珪素被膜( $\text{SiO}_2$ 被膜)を形成した比較例であり、サンプル10は上記基本液組成中のエチルシリケートをビニール・エトキシシラン95mlに置き換えた被膜形成溶液(添加剤含有せず)を用いて同上的方法により酸化珪素被膜( $\text{SiO}_2$ 被膜)を形成した比較例であり、サンプル11は上記基本液組成中の塩酸を硝酸10mlに置き換えた被膜形成液(添加剤含有せず)を用いて同上的方法により酸化珪素被膜( $\text{SiO}_2$ 被膜)を形成した比較例である。

#### 実施例2

10cm×12cm×3mmのガラス板を洗剤で充分に洗浄し、水洗、乾燥した後、このガラス板を真空蒸着装置の真空槽内に配置して同槽内を高真空にし、次いで $\text{ZrO}_2$ と $\text{SiO}_2$ の蒸着源を加熱して、~~被膜~~生成された $\text{SiO}_2$ 被膜中に $\text{ZrO}_2$ が5mol%含まれる様に上記ガラス板面上に $\text{ZrO}_2$ と $\text{SiO}_2$ を同時に蒸着させて透明 $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 膜を形成した。次いでこの被膜の形成され

たガラス板を450℃で30分間加熱処理して焼成しサンプル6を用意した。

このサンプル6につき、酸化珪素被膜中の酸化ジルコニウムの割合、酸化珪素被膜の膜厚、屈折率、色、煮沸食塩水テスト結果、100℃水蒸気テスト結果のそれぞれを表1に示す。

### 実施例3

10cm×12cm×3mmのガラス板を洗剤で十分に洗浄し、水洗、乾燥した後、このガラス板をRFスパッタリング装置のスパッタリング槽内に配置するとともにZrO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>のターゲットを配置し、次いで同槽内を高真空にした。その後、同槽内にArガスを導入するとともにターゲットに対向する電極に電圧を印加して、スパッターさせ、上記ガラス板面上にZrO<sub>2</sub>が酸化珪素被膜中に5mol%含まれた透明SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜を形成した。次いで、この被膜の形成されたガラス板を450℃で30分間加熱処理して焼成しサンプル7を用意した。

このサンプル7につき、酸化珪素被膜中の酸

化ジルコニウムの割合、酸化珪素被膜の膜厚、屈折率、色、煮沸食塩水テスト結果、100℃水蒸気テスト結果のそれぞれを表1に示す。

表 1

サンプル名	添加物	SiO <sub>2</sub> 膜中のZrO <sub>2</sub> の含有割合	SiO <sub>2</sub> 被膜の膜厚(Å)	SiO <sub>2</sub> 被膜の屈折率	色	煮沸食塩水テスト	100℃水蒸気テスト
実施例1	1 ZrCl <sub>4</sub>	1.0mol%	800	1.44	無色透明	2時間	40時間
	2 ZrCl <sub>4</sub>	3.0mol%	810	1.45	・	10時間	52時間
	3 ZrCl <sub>4</sub>	8.0mol%	820	1.46	・	18時間	64時間
	4 ZrCl <sub>4</sub>	15.0mol%	850	1.50	・	64時間	150時間
	5 ZrCl <sub>4</sub>	30.0mol%	840	1.54	・	38時間	70時間
実施例2	6	5mol%	1050	1.53	・	18時間	40時間
実施例3	7	5mol%	690	1.53	・	24時間	40時間
比較例	8 ZrCl <sub>4</sub>	0.1mol%	800	1.44	・	1時間以下	1時間以下
	9 —	—	・	・	・	・	・
	10 —	—	・	・	・	・	・
	11 —	—	・	・	・	・	・



上記結果から明らかな様に、酸化珪素被膜に酸化ジルコニウムを含有させることにより煮沸食塩水テスト、100℃蒸気テスト等の耐久性テスト結果が向上していることが認められる。

○煮沸食塩水テスト

5 wt% NaClの水溶液を125℃雰囲気において沸騰させ、これにサンプルを浸漬する試験を行い酸化珪素膜に点状欠陥や微細なクラックが発生するまでの時間を測定したものである。

○100℃水蒸気テスト

サンプルを密閉容器内に入れ、該容器内の雰囲気温度を95°~100℃に保持するとともに容器内に100℃の水蒸気を激しく噴出させてサンプルに当てる試験を行い、酸化珪素膜に点状欠陥や微細なクラックが発生するまでの時間を測定したものである。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一